

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05122829

MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUB. NO.: 08-078329 [JP 8078329 A]

PUBLISHED: March 22, 1996 (19960322)

INVENTOR(s): OTANI HISASHI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company

or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-235919 [JP 94235919]

FILED: September 05, 1994 (19940905)

INTL CLASS: [6] H01L-021/20; H01L-027/12; H01L-029/786; H01L-021/336

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R011 (LIQUID CRYSTALS); R096

(ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To control the quantity of a catalytic element introduced precisely, and to introduce the catalytic element selectively in a method, in which crystalline silicon is obtained through heat treatment by using the catalytic element promoting crystallization.

CONSTITUTION: A mask 21 consisting of silicon oxide, etc., is formed one amorphous silicon film 12 formed on a glass substrate 11, an extremely thin oxide film 20 is shaped, and the aqueous solution 14 of an acetic acid salt solution, etc., to which a catalytic element such as nickel is added in 10-200ppm (adjustment is required), is dropped. The whole is held for a fixed time under the state, and spin-drying is conducted by using a spinner 15. Heat treatment for four hr at 550 deg.C is performed, thus acquiring a

BEST AVAILABLE COPY

crystalline silicon film. In the constitution, the concentration of the catalytic element in the completed crystalline silicon film can be controlled accurately by adjusting the concentration of the catalytic element in the solution. Crystal growth can be executed towards a region, into which nickel is not introduced, from a region, into which nickel is introduced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78329

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/20

27/12

29/786

21/336

R

9056-4M

H 0 1 L 29/78

6 2 7 G

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平6-235919

(22) 出願日

平成6年(1994)9月5日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 大谷 久

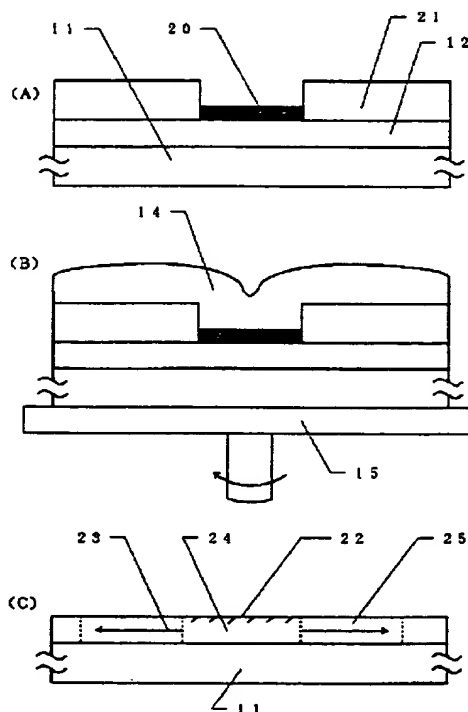
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体装置の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、触媒元素の導入量を精密に制御し、しかも選択的に導入を行う。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上に酸化珪素等なるマスク21を形成し、さらに極薄の酸化膜20を形成し、その後にニッケル等の触媒元素を10～200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液14を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナー15を用いてスピンドライを行なう。そして、550℃、4時間の加熱処理を行なうことにより、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、溶液中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。また、ニッケルが導入された領域からニッケルが導入されなかった領域に向かって結晶成長を行わすことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非晶質珪素膜の表面に選択的にマスクを形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させる工程と、  
加熱処理および／または光照射を行うことにより前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 2】 非晶質珪素膜の表面に選択的にマスクを形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を選択的に接して保持させる工程と、  
加熱処理および／または光照射を行うことにより前記金属元素が接して保持された領域から前記金属元素が接していない領域へと前記非晶質珪素膜の結晶成長を行わす工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 3】 絶縁表面を有する基板上に形成された非晶質珪素膜の表面に選択的にマスクを形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を選択的に接して保持させる工程と、  
加熱処理および／または光照射を行うことにより前記金属元素が接して保持された領域から基板に平行な方向に結晶成長を行わす工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
珪素の結晶化を助長する金属元素として Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Au から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
珪素膜中に導入される金属元素の濃度が、 $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
マスクを構成する材料は、酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、樹脂材料から選ばれた材料を含むことを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
マスクは絶縁体となる単層または多層であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
マスクは絶縁体であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
光照射としてレーザー光または強光の照射が行われることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 3 において、  
金属元素を選択的に接して保持させる工程は、前記金属元素を含んだ溶液を塗布することによって行われること

を特徴とする半導体装置の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下 TFT 等）が知られている。この TFT は、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて活性領域が構成されるものである。この TFT は、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置、特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素に設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバ素子として注目されている。

【0003】 TFT に利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFT の特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化さればよい。

【0004】 しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が  $600^{\circ}\text{C}$  以上の温度で 10 時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング 7059 ガラスはガラス歪点が  $593^{\circ}\text{C}$  であり、基板の大面積化を考慮した場合、 $600^{\circ}\text{C}$  以上の加熱には問題がある。

【0005】 【発明の背景】 本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、 $550^{\circ}\text{C}$ 、4 時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。

【0006】 上記のような微量な元素（結晶化を助長する金属元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマ CVD 装置において、電極として結晶化を助長する金属元素（例えばニッケル）を含んだ材料を用い、窒素または水素等の雰囲気中でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に金属元素の添加を行なう方法である。

【0007】 しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電気的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。

【0008】 即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（金属元素）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれない

ようにすることが望ましい。この目的を達成するには、金属元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な金属元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記金属元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【0009】また、ニッケルを金属元素とした場合において、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

(1) プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかかなりの深さの部分まで侵入している。

(2) 結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

(3) 蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【0010】上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点

(面)が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【0011】非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する金属元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、金属元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。またイオン注入法やプラズマドーピング法を用いることも考えられるが、生産性の点で問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属元素を用いた600℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

(1) 金属元素の量を制御して導入し、その量を最小限の量とする。

(2) 生産性の高い方法とする。

(3) デバイスに利用することを目的とした結晶性珪素薄膜を得る。といった要求を満たすことを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の構成の一つは、

非晶質珪素膜の表面に選択的にマスクを形成する工程と、前記非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させる工程と、加熱処理および/または光照射を行うことにより前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、を有することを特徴とする。

【0014】他の発明の構成は、非晶質珪素膜の表面に選択的にマスクを形成する工程と、前記非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を選択的に接して保持させる工程と、加熱処理および/または光照射を行うことにより前記金属元素が接して保持された領域から前記金属元素が接していない領域へと前記非晶質珪素膜の結晶成長を行わす工程と、を有することを特徴とする。

【0015】他の発明の構成は、絶縁表面を有する基板上に形成された非晶質珪素膜の表面に選択的にマスクを形成する工程と、前記非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を選択的に接して保持させる工程と、加熱処理および/または光照射を行うことにより前記金属元素が接して保持された領域から基板に平行な方向に結晶成長を行わす工程と、を有することを特徴とする。

【0016】本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

(a) 溶液中における金属元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、金属元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における金属元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する金属元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で金属元素を導入できる。

(d) マスクを用いて、選択的に金属元素を導入することにより、金属元素を導入した領域から金属元素を導入しなかった領域へと、結晶成長を行わすことができる。

【0017】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【0018】金属元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【0019】触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニ

ッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【0020】また金属元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれたものを用いることができる。

【0021】この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【0022】また金属元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。

【0023】金属元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【0024】以上述べたのは、金属元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。

【0025】なおこれらのことは、金属元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【0026】結晶化を助長する金属元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、100 Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に金属元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。

【0027】また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への金属元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【0028】溶液に含ませる金属元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して200 ppm～1 ppm、好ましくは50 ppm～1 ppm（重量換算）とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。

【0029】上記金属元素の溶液中における濃度は、非晶質珪素膜中に導入される金属元素の量（最終的に得られる結晶性珪素膜中におけるニッケル濃度で評価される）が $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ となるように決定すればよい。また、非晶質珪素膜中に導入される

金属元素の濃度は、溶液の保持時間によっても制御可能である。なお、本明細書中における金属元素の濃度はSIMS（2次イオン分析法）で評価される最小値のことをいう。

【0030】また、金属元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に概略平行な方向（珪素膜が形成された基板と平行な方向）に結晶成長を行なわすことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【0031】またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、金属元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【0032】またこの横方向に結晶成長した領域は、結晶性の成長方向に沿って結晶粒界が存在しているので、結晶成長に沿ってキャリアが移動するような構成とした場合、結晶粒界によるキャリアの散乱や捕獲を少なくすることができる。即ち、デバイスとしての特性をより高くすることができる。

【0033】本発明においては、金属元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる金属元素の種類としては、Fe、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Auから選ばれた一種または複数種類の元素を用いることができる。

【0034】また、金属元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、金属元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、金属元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【0035】本発明によって得られた結晶性珪素膜を用いることによって、PN、PI、NIその他の電氣的接合を少なくとも1つ有する活性領域を構成する半導体装置を得ることができる。このような半導体装置としては、薄膜トランジスタ（TFT）、ダイオード、光センサを挙げることができる。

【0036】

【実施例】

【実施例1】

【0037】本実施例では、結晶化を助長する金属元素を水溶液に含有させて、非晶質珪素膜上に塗布し、しかる後に加熱により結晶化させる例である。まず図1を用いて、金属元素（ここではニッケルを用いる）を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板と

してコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは100mm×100mmとする。

【0038】まず、非晶質珪素膜をプラズマCVD法やLPCVD法によって非晶質珪素膜を100Å～1500Åの厚さに成膜する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を1000Åの厚さに成膜する。(図1(A))

【0039】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を10～50Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、この工程を省略しても良いことは言うまでもなく、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、20Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行う。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのでもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0040】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0041】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は100ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000rpm、60秒)を行う。(図1(C)、(D))

【0042】酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、1ppm以上好ましくは10ppm以上であれば実用になる。また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いる場合、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に金属元素を導入することができる。

【0043】このニッケル溶液の塗布工程を、1回～複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜12の表面に数Å～数百Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層を形成することができる。この場合、この層のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長することとなる。なお、この層というのは、完全な膜になっているとは限らない。このようにして、ニッケル元素が非晶質珪素膜に対して導入される。

【0044】上記溶液の塗布の後、5分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪

素膜12中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0045】そして、加熱炉において、酸素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を得ることができる。

【0046】上記の加熱処理は450℃～750℃の温度範囲において行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、600度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。従って、基板としてガラス基板を用いた場合には、上記加熱処理工程の温度は、450℃～600℃の範囲で行うことが好ましい。

【0047】ここでは加熱処理を行う例を示したが、加熱処理に併用して、または加熱処理の代わりにレーザー光の照射や強光の照射を行うのでもよい。例えば、加熱処理の前または後にレーザー光または強光の照射を行う方法、レーザー光または強光の照射の後に加熱処理を行う方法、加熱処理の後にレーザー光または強光を照射し、さらに加熱処理を行う方法、レーザー光または強光の照射と同時に加熱を行う方法、等を挙げることができる。なお、ここでいう加熱処理とは、450℃～750℃、ガラス基板の耐熱性を考慮するならば450℃～600℃の温度で行うことが望ましい。

【0048】本実施例においては、非晶質珪素膜上に金属元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に金属元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に金属元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に金属元素を導入すればよい。そして、金属元素が導入された下地膜上に非晶質珪素膜を成膜し、しかる後に加熱処理やレーザー光の照射を行えばよい。

【0049】〔実施例2〕本実施例は、実施例1に示す作製方法において、ニッケルを選択的に導入するためのマスクを設ける例に関する。具体的には、1200Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【0050】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板(コーニング7059、10cm角)上にマスクとなる酸化珪素膜21を1000Å以上、ここでは1200Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜21の膜厚については、発明者等の実験によると500Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【0051】そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンに酸化珪素膜21をパターニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜20を成膜する。この酸化珪素膜20の作製は、酸素雰囲気中でUV光を5分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜20の厚さ

は20～50Å程度と考えられる(図2(A))。尚、この濡れ性を改善するための酸化珪素膜については、溶液とパターンのサイズが合致した場合には、マスクの酸化珪素膜の親水性のみによっても丁度よく添加される場合がある。しかしながらこの様な例は特殊であり、一般的には酸化珪素膜20を使用したほうが安全である。

【0052】この状態において、実施例1と同様に100ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を5ml滴下(10cm角基板の場合)する。またこの際、スピナーで50rpmで10秒のスピコートを行い、基板表面全体に均一な水膜を形成させる。さらにこの状態を5分間保持した後スピナーを用いて2000rpm、60秒のスピンドライを行う。なおこの保持は、スピナー上において0～150rpmの回転をさせながら行なってもよい。(図2(B))

【0053】そして550度(窒素雰囲気)、4時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜12の結晶化を行う。この際、ニッケルが導入された22で示される領域から矢印23で示されるように、ニッケルが導入された領域へと横方向に結晶成長が行われる。図2

(C)において、24がニッケルが直接導入され結晶化が行われた領域であり、25が横方向に結晶化が行われた領域である。なお25の領域は、概略〈111〉軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。

【0054】本実施例において、溶液濃度、保持時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を任意の範囲で制御可能である。また同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。珪素膜中に残留する金属元素の濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ の範囲内とすることが好ましい。これは、 $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3}$ 以下の濃度であると、結晶化を助長する効果を得ることができず、 $5 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ 以上の濃度であると、金属元素の影響によって、半導体としての特性が阻害されてしまうからである。

【0055】以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は金属元素の濃度が小さく、しかも結晶性が良好であるので、この領域を半導体装置の活性領域として用いることは有用である。特に結晶成長方向にキャリアが移動するような構成とすることによって、例えば高移動度を有する薄膜トランジスタを得ることができる。

【0056】本実施例においては、ニッケルを非晶質珪素膜に選択的に導入する際に利用するマスクとして、酸化珪素膜を用いる例を示した。しかしマスクとしては、窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、レジスト等の樹脂材料、その他絶縁材料を用いることができる。勿論、金属元素を選択的に導入するためのマスク材料であるから、緻密でピンホールのない材質であることが必要とされる。またマスクとしては、単層膜ではなく、例えば酸化膜と窒化珪素膜の多層膜や、膜の厚さ方

向で成分を変化させた膜を用いてもよい。

【0057】〔実施例3〕本実施例は、金属元素であるニッケルを非水溶液であるアルコールに含有させ、非晶質珪素膜上に塗布する例である。本実施例では、ニッケルの化合物としてニッケルアセチルアセトネートを用い、該化合物をアルコールに含有させる。ニッケルの濃度は必要とする濃度になるようにすればよい。

【0058】後の工程は、実施例1または実施例2に示したのと同様である。また、このニッケルを含有したアルコール溶液は、非晶質珪素膜下に塗布するのでもよい。この場合、非晶質珪素膜の形成前にこの溶液をスピナーを用いて塗布すればよい。またアルコールを用いた場合、非晶質珪素膜上に直接塗布することが可能である。

【0059】以下具体的な条件を説明する。まず、ニッケル化合物として、ニッケルアセチルアセトネートを用意する。この物質は、アルコールに可溶であり、分解温度が低いため、結晶化工程における加熱の際に容易に分解させることができる。

【0060】また、アルコールとしてはエタノールを用いる。まずエタノールに前記のニッケルアセチルアセトネートをニッケルの量に換算して100ppmになるように調整し、ニッケルを含有した溶液を作製する。

【0061】そしてこの溶液を非晶質珪素膜上に塗布する。なお、非晶質珪素膜は、酸化珪素の下地膜(2000Å厚)が形成された100mm角のガラス基板上に1000Åの厚さでプラズマCVD法で形成したものである。

【0062】上記非晶質珪素膜上への溶液の塗布は、実施例1や実施例2の水溶液を用いた場合より、少なくとも、これは、アルコールの接触角が水のそれよりも小さいことに起因する。ここでは、100mm角の面積に対し、2mlの滴下とする。

【0063】そして、この状態で5分間保持する。その後、スピナーを用い乾燥を行う。この際、スピナーは1500rpmで1分間回転させる。この後は、550℃、4時間の加熱を行ない結晶化を行う。こうして結晶性を有する珪素膜を得る。

【0064】〔実施例4〕本実施例は、金属元素であるニッケル単体を酸に溶かし、このニッケル単体が溶けた酸を非晶質珪素膜上に塗布する例である。

【0065】本実施例においては、酸として0.1mol/lの硝酸を用いる。この硝酸の中にニッケルの濃度が50ppmとなるように、ニッケルの粉末を溶かし、これを溶液として用いる。この後の工程は、実施例1の場合と同様である。

【0066】〔実施例5〕本実施例においては、実施例2に示すようにニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向(基板に平行な方向)に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成する例を示す。このような構成



を採用した場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電気的安定性や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができる。また、結晶成長の方向をキャリアが移動する方向と一致または概略一致させることによって、キャリアの移動が結晶粒界の存在に影響されにくい構成とすることができ、高性能なデバイスを得ることができる。

【0067】本実施例は、アクティブマトリクスの画素の制御に用いられるTFTの作製工程に関するものである。図3に本実施例の作製工程を示す。まず、基板201を洗浄し、TEOS（テトラ・エトキシ・シラン）と酸素を原料ガスとしてプラズマCVD法によって厚さ2000Åの酸化珪素の地下膜202を形成する。

【0068】そして、プラズマCVD法または減圧熱CVD法によって、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの真性（I型）の非晶質珪素膜203を成膜する。次に連続的に厚さ500～2000Å、例えば1000Åの窒化珪素膜205をプラズマCVD法によって成膜する。ここで窒化珪素膜は後の結晶化を助長する金属元素（ニッケルを用いる）の導入の際にマスクとして機能する。

【0069】そして、酸化珪素膜205を選択的にエッチングして、非晶質珪素の露出した領域206を形成する。即ちマスクを形成する。

【0070】そして結晶化を助長する金属元素であるニッケル元素を含んだ溶液（ここでは酢酸塩溶液）を塗布する。酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は100ppmである。その他、詳細な工程順序や条件は実施例2で示したものと同一である。ニッケル酢酸塩溶液を塗布することにより、水膜207が得られる。

【0071】この後、窒素雰囲気下で450～600℃、ここでは550℃、4時間の加熱アニールを行い、珪素膜303の結晶化を行う。結晶化は、ニッケルと珪素膜が接触した領域206を出発点として、矢印で示されるように基板に対して平行な方向に結晶成長が進行する。この横方向への結晶成長は、25μm程度である。またその結晶成長方向は概略〈111〉軸方向であることが確認されている。（図3（A））

【0072】次に、マスクとして機能している窒化珪素膜205を除去する。この際、領域206の表面に形成される酸化膜も同時に除去する。そして、珪素膜204をパターニング後、ドライエッチングして、島状の活性層領域208を形成する。

【0073】ここで、図3（A）の206で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが高濃度に存在することが確認されている。これらの領域では、その中間の領域に比較してニッケルの濃度が高いことが判明している。したがって、本実施例においては、活性層208において、これ

らのニッケル濃度の高い領域がチャネル形成領域と重ならないようにする。

【0074】その後、プラズマCVD法により、ゲイト絶縁膜として機能する酸化珪素膜209を1000Åの厚さに形成する。（図3（B））

【0075】引き続き、スパッタリング法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åのアルミニウム（0.01～0.2%のスカンジウムを含む）を成膜する。そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲイト電極210を形成する。（図3（C））

【0076】さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化物層211を形成する。この陽極酸化は、酒石酸が1～5%含まれたエチレングリコール溶液中でゲイト電極210を陽極として行う。得られる酸化物層211の厚さは2000Åである。なお、この酸化物211は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲイト領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲイト領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。（図3（D））

【0077】次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース／ドレイン、チャネルを構成する）にゲイト電極部、すなわちゲイト電極210とその周囲の酸化層211をマスクとして、自己整合的にN導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH<sub>3</sub>）を用い、加速電圧を60～90kV、例えば80kVとする。ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とする。この結果、N型の不純物領域212と213を形成される。図からも明らかなように不純物領域とゲイト電極とは距離xだけ離れたオフセット状態となる。このようなオフセット状態は、特にゲイト電極に逆電圧（NチャネルTFTの場合はマイナス）を印加した際のリーク電流（オフ電流ともいう）を低減する上で有効である。特に、本実施例のようにアクティブマトリクスの画素を制御するTFTにおいては良好な画像を得るために画素電極に蓄積された電荷が逃げないようにリーク電流が低いことが望まれるので、オフセットを設けることは有効である。

【0078】その後、レーザー光の照射によってアニールを行う。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いるが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200～400mJ/cm<sup>2</sup>、例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とし、一か所につき2～10ショット、例えば2ショット照射する。このレーザー光の照射時に基板を200～450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図3（E））

【0079】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜214を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。さらに、スピンコーティング法によって透明なポリ

イミド膜215を形成し、表面を平坦化する。このようにして形成された平面上にスパッタ法によって厚さ800Åの透明導電性膜(ITO膜)を成膜し、これをパターンニングして画素電極216を形成する。

【0080】そして、層間絶縁物214、215にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線217、218を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールを行い、TFTを有するアクティブマトリクス画素回路を完成する。(図3(F))

【0081】〔実施例6〕本実施例はアクティブマトリクス型の液晶表示装置に本発明を利用する場合の例を示す。図4のアクティブマトリクス型の液晶表示装置の一方の基板の概要を示した上面図を示す。

【0082】図において、61はガラス基板であり、62はマトリクス状に構成された画素領域であり、画素領域には数百×数百の画素が形成されている。この画素の一つ一つにはスイッチング素子としてTFTが配置されている。この画素領域のTFTを駆動するためのドライバTFTが配置されているのが周辺ドライバ領域62である。画素領域63とドライバ領域62とは同一基板61上に一体化されて形成されている。

【0083】ドライバ領域62に配置されるTFTは大電流を流す必要があり、高い移動度が必要とされる。また、画素領域63に配置されるTFTは画素電極の電荷の保持率を高める必要があるため、オフ電流(リーク電流)が少ない特性が必要とされる。例えば、画素領域63に配置されるTFTは、図3に示すTFTを用いることができる。

【0084】

【効果】金属元素を導入して低温で短時間で結晶化させた結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製すること

で、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の工程を示す

【図2】 実施例の工程を示す。

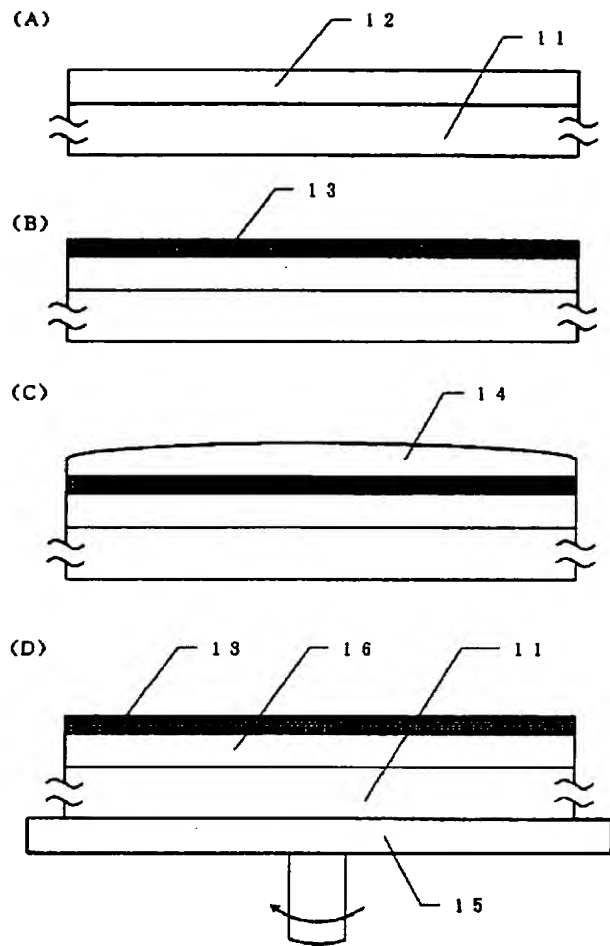
【図3】 実施例の作製工程を示す。

【図4】 実施例の構成を示す。

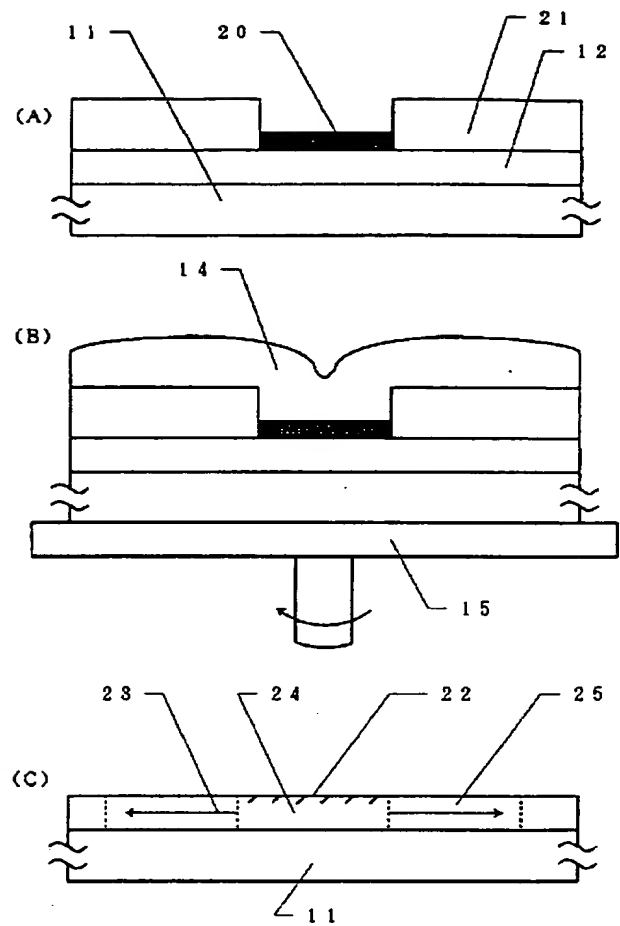
【符号の説明】

- 11・・・ガラス基板
- 12・・・非晶質珪素膜
- 13・・・酸化珪素膜
- 14・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
- 15・・・ズビナー
- 21・・・マスク用酸化珪素膜
- 20・・・酸化珪素膜
- 201・・・ガラス基板
- 202・・・下地膜
- 203・・・活性層
- 204・・・珪素膜
- 205・・・マスク(窒化珪素膜)
- 207・・・水膜(ニッケン酢酸塩溶液)
- 208・・・活性層
- 209・・・ゲイト絶縁膜
- 210・・・ゲイト電極
- 211・・・陽極酸化物層
- 212・・・ソース/ドレイン領域
- 213・・・ドレイン/ソース領域
- 214・・・層間絶縁膜(酸化珪素膜)
- 215・・・ポリイミド膜
- 216・・・画素電極(ITO)
- 217・・・電極
- 218・・・電極

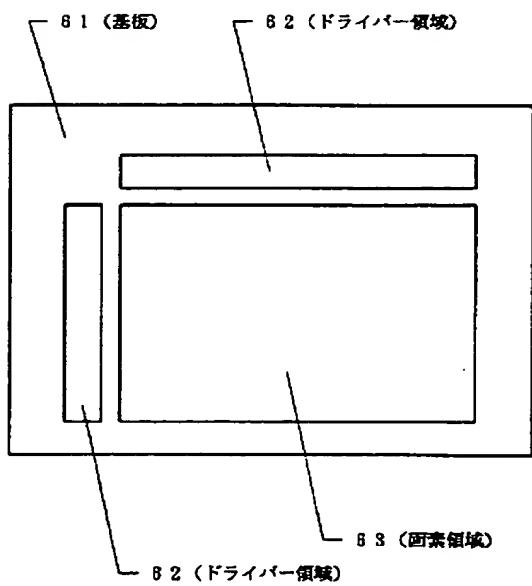
【図1】



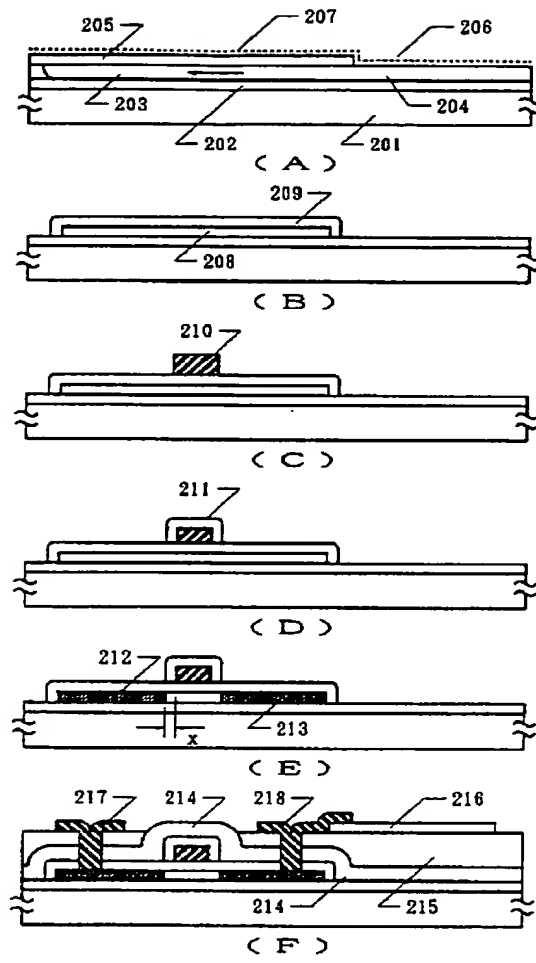
【図2】



【図4】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**